

SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

Patent Number: JP1321432

Publication date: 1989-12-27

Inventor(s): NISHIJIMA TOYOKI; others: 01

Applicant(s): KONICA CORP

Requested Patent: JP1321432

Application Number: JP19880155208 19880622

Priority Number(s):

IPC Classification: G03C1/06

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To improve the deterioration of the light resistance of a color image and the photographic performance of the title material due to aging preservation by incorporating a specified compd. and a nonphotosensitive fine particle of silver halide in at least one layer of photographic constituting layers.

CONSTITUTION: The photosensitive material comprises the photographic constituting layers contg. at least one layer of photosensitive silver halide emulsion layers which are mounted on a supporting body, and at least one kind of the compd. shown by formula I is incorporated in at least one layer of the photographic constituting layers. The substantially nonphotosensitive fine particle of the silver halide is incorporated in at least one layer of the photographic constituting layers. In formula I, R1 and R2 are each alkyl, alkenyl, cycloalkyl, aryl or heterocyclic ring group. Thus, the deterioration of the photographic performance due to the aging preservation of the photosensitive material, is prevented, and the light resistance of the color image is improved.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報 (A)

平1-321432

⑤Int.Cl.

G 03 C 1/06

識別記号

府内整理番号

7102-2H

⑥公開 平成1年(1989)12月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑦発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

⑧特願 昭63-155208

⑨出願 昭63(1988)6月22日

⑩発明者 西嶋 豊喜 神奈川県小田原市堀ノ内28番地 コニカ株式会社内

⑪発明者 丹地 正樹 神奈川県小田原市堀ノ内28番地 コニカ株式会社内

⑫出願人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明細書

1. 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、前記写真構成層の少なくとも1層に下記一般式〔I〕で示される化合物の少なくとも1種を含有し、かつ前記写真構成層の少なくとも1層に実質的に非感光性の微粒子ハロゲン化銀を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式〔I〕



(式中、R₁およびR₂は各々、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関し、詳

しくは、色素画像の耐光性が改良され、かつ、ハロゲン化銀写真感光材料の経時保存での写真性能の劣化が改良されたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

【発明の背景】

ハロゲン化銀写真感光材料を用いたカラー写真方式においては通常減色法による色再現方法が採られ、青感性、緑感性ならびに赤感性の感光性ハロゲン化銀乳剤層に、それぞれ余色関係にある発色剤、すなわちイエロー、マゼンタおよびシアンに発色するカプラーを含有せしめたハロゲン化銀カラー写真感光材料が使用される。

上記のイエロー色画像を形成させるために用いられるカプラーとしては、例えばアシルアセトアニリド系カプラーが挙げられ、またマゼンタ色画像形成用のカプラーとしては例えばピラゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾールまたはインダゾロン系カプラーが知られており、更にシアン色画像形成用のカプラーとしては、例えばフェノールまたはナフトール系カプラーが

一般的に用いられる。

マゼンタ色素を形成するために広く使用されているカプラーとしては、例えば5-ピラゾロン類がある。

イエロー、シアンおよびマゼンタの各色素は、従来より色画像保存性を向上させるために種々の改良手段がなされている。

しかしながら、3種の色素の内最も耐光性が劣るのはマゼンタ色素であり、殊に近年、写真の保存状態も多様化してきており、単なる保存からディスプレイ的な要素が強くなっているため、この問題は更に深刻であり、大幅な改良が強く望まれていた。

そこで5-ピラゾロン系マゼンタカプラーの欠点である上記耐光性を改良するため種々の方法が提案されている。

例えばフェノール系退色防止剤が種々提案されたが、その改良には限度があり更なる改良が望まれていた。

また、金属錯体系の退色防止剤も多く提案され

一般式 [I]



式中、 R_1 および R_2 は各々、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

以下、本発明をより具体的に説明する。

先ず、上記一般式 [I] で示される化合物について説明する。

一般式 [I] の R_1 及び R_2 について更に詳しく述べると、好ましくは炭素数1~24の直鎖または分岐鎖のアルキル基（例えばメチル、エチル、1-プロピル、1-ブチル、2-エチルヘキシル、ドデシル、1-オクチル、ベンジル、フェネチル等）、好ましくは炭素数3~24のアルケニル基（例えばアリル、2,4-ペンタジエニル等）、好ましくは炭素数5~24のシクロアルキル基（例えばシクロベントル、シクロヘキシル等）、アリール基（例えばフェニル基、ナフチル基等）、ヘテロ環基（例えばピリジル、イミダゾリル、テトラゾリル、オキサゾリル、チアゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベ

た。これらは耐光性改良効果は大きいものの、着色を生じたり、未処理試料の経時保存により写真性能が劣化するという問題があった。従って、経時保存による写真性能の劣化がなく、マゼンタ画像の耐光性を改良する方法の開発が望まれていた。

【発明の目的】

従って本発明の目的は、写真感光材料の経時保存による写真性能の劣化なく、色画像の耐光性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【発明の構成】

本発明の上記目的は、支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、前記写真構成層の少なくとも1層に下記一般式 [I] で示される化合物の少なくとも1種を含有し、かつ前記写真構成層の少なくとも1層に実質的に非感光性の微粒子ハロゲン化銀を含有するハロゲン化銀写真感光材料によって達成された。

以下会員

ンズチアゾリル、ベンズオキサゾリル、ビリミジニル、インドリル、ピロリル、ピラゾリル、ブリニル、キノリル、イソオキサゾリル、オキサジアゾリル、チアジアゾリル、トリアゾリル、フリル、サクシンイミド-イル等）を表す。

これら R_1 、 R_2 で表される各基は更に置換基を有するものを含み、置換基としては、例えばハロゲン原子ならびにアルキル、アリール、ヒドロキシル、アルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、カルバモイル、スルファモイル、スルホニル、ニトロ、シアノ、カルボキシル、アリールアミノ、アルコキシカルボニル、アシルまたはアシルオキシ等の基が挙げられる。

一般式 [I] で示される化合物の内、 R_1 及び R_2 の少なくとも一方がアルキル基である化合物がより好ましい。

以下に本発明の具体的な化合物例を示すが、これらによって限定されるものではない。

	$R_1 - S - S - R_2$	化合物	R_1	R_2
化合物	R_1	R_2	(13)	$C_6H_5 -$
(1)	$C_6H_5 -$	$-C_6H_5$	(14)	
(2)	$C_6H_5 -$	$-C_6H_4 -$	(15)	$C_6H_5COCH_2CH_3 -$
(3)	$(t)C_6H_5 -$	$-CH_2CH = CH_2$	(16)	
(4)	$CH_3OCH_2CH_3 -$	$-C_6H_5, (t)$	(17)	$CH_3CH_2COOC_6H_5 -$
(5)			(18)	$C_6H_5 -$
(6)		$-CH_2 -$ 	(19)	$C_6H_5, (t)$
(7)	$C_6H_5 -$		(20)	
(8)	$(t)C_6H_5 -$		(21)	 
(9)				
(10)				
(11)	$C_6H_5 -$			
(12)	$(t)C_6H_5 -$			

化合物	R_1	化合物	R_1	R_2	
(22)	$C_6H_5, (t)$ 	(23)	$C_6H_5, (t)$ 	(31)	 
(23)	$(t)C_6H_5 -$ 	(24)	$C_6H_5, (t)$ 	(32)	 
(24)	$C_6H_5, (t)$ 	(25)	$C_6H_5, (t)$ 	(33)	 
(25)		(26)		(34)	$(t)C_6H_5 -$ 
(26)		(27)		(35)	$C_6H_5, (t)$ 
(27)		(28)			
(28)		(29)			
(29)		(30)			

本発明の化合物の使用量は、マゼンタカブラー1モル当り0.1~100モル%が好ましく、より好ましくは0.5~50モル%である。

添加される写真構成層としては、マゼンタカブラーを含む感光性ハログン化銀乳剤層が好ましい

が、その隣接層に存在させてもよい。

これら本発明の化合物を分散させるのに有効な方法はカプラーの分散に対して用いられている方法と同じである。

本発明の化合物は一般に油溶性であり、通常は米国特許2,322,027号、同2,801,170号、同2,801,171号、同2,272,191号および同2,304,940号に記載の方法に従って高沸点溶媒に、必要に応じて低沸点溶媒を併用して溶解し、分散して親水性コロイド溶液に添加するのが好ましく、このとき必要に応じてカプラー、ハイドロキノン防錆剤、紫外線吸収剤あるいは公知の退色防止剤等を併用しても何ら差し支えない。公知の退色防止剤としては、特開昭61-143754号に記載の化合物を挙げることができる。

また、本発明の化合物を2種以上混合して用いても何ら差し支えない。

次に、本発明に用いられる実質的に非感光性の微粒子ハロゲン化銀について説明する。

実質的に非感光性の微粒子ハロゲン化銀の平均

粒子が実質的に均一形状である場合は、粒径分布は直徑か投影面積としてかなり正確にこれを表わすことができる。

実質的に非感光性の微粒子ハロゲン化銀の添加量は、 $0.01\text{g}/\text{m}^2 \sim 1.00\text{g}/\text{m}^2$ が適当であり、 $0.02 \sim 0.40\text{g}/\text{m}^2$ が更に好ましい。

実質的に非感光性の微粒子ハロゲン化銀は写真構成層中の感光性層または非感光性層に添加できるが、好ましくは一般式〔1〕で示される化合物を含有する層または隣接層に添加することが好ましい。

実質的に非感光性の微粒子ハロゲン化銀は公知の方法により、容易に調製することができる。

又、この実質的に非感光性の微粒子ハロゲン化銀は露光によって感光され現象される必要はないため、化学増感されている乳剤を用いてもよいが、むしろ化学熟成をしていない程度に低感度の乳剤の方が好ましい。これらのハロゲン化銀乳剤粒子は、酸性法、中性法、アンモニア法等いずれでもよく、又片側混合法、同時混合法等の公知の混合

粒径は、好ましくは $0.01\mu\text{m} \sim 0.20\mu\text{m}$ が適当であり、更に好ましくは $0.01\mu\text{m} \sim 0.10\mu\text{m}$ である。

ここでいう平均粒径とは、球状のハロゲン化銀粒子の場合は、その直徑、また立方体等球状以外の形状の粒子の場合は、その投影像を四面積の円像に換算した時の直徑の平均値であって、個々のその粒径が r_i であり、その数が n_i である時、下記の式によって \bar{r} が定義されたものである。

$$\bar{r} = \frac{\sum n_i r_i}{\sum n_i}$$

なお上記粒子径は、上記の目的のために当該技術分野において一般に用いられる各種の方法によつてこれを測定することができる。代表的な方法としては、ラブランクの「粒子径分析法」A. S. T. M. シンボジウム・オン・ライト・マイクロスコピー、1955年、94~122頁または「写真プロセスの理論」ミースおよびジェームズ共著、第3版、マクミラン社発行(1966年)の第2章に記載されている。この粒子径は粒子の投影面積か直徑近似値を使ってこれを測定することができる。

方式のいずれを用いても調製できる。

上記ハロゲン化銀粒子は塩化銀含有率が50モル%以上であるが、90モル%以上が塩化銀である場合が好ましい。残りのハロゲン化銀の大部分は臭化銀であり、勿論すべて臭化銀でもよい。用途により沃化銀を含ませることができるが、その場合でも1モル%未満である。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、例えばカラーネガおよびポジフィルムならびにカラー印画紙などであることができ、単色用のものでも多色用のものでもよい。

多色用ハロゲン化銀写真感光材料の場合には、通常マゼンタ、イエローおよびシアンの各カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層ならびに非感光性層が支持体上に適宜の層数および層順で複数した構造を有しているが、該層数および層順は重点性能、使用目的によって適宜変更してもよい。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられる感光性ハロゲン化銀としては臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀及び塩化銀等の通常のハロゲ

ン化銀乳剤に使用される任意のものを用いることができる。

また、塩化銀を80モル%以上含む塩臭化銀は、迅速処理が可能であり好ましい。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、硫黄増感法、セレン増感法、還元増感法、貴金属増感法などにより化学増感される。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、写真業界において、増感色素として知られている色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。

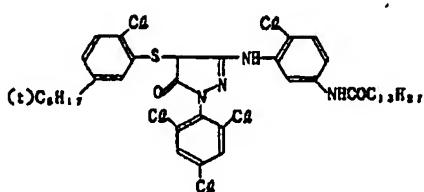
本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるバインダー（又は保護コロイド）としては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外にゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、蛋白質、糖誘導体、セルロース誘導体、單一あるいは共重合体の如き合成親水性高分子物質等の親水性コロイドも用いることができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、更に硬膜剤、色溝り防止剤、画像安定剤、可塑剤、ラテックス、界面活性剤、マット剤、滑剤、帶電防

ポリエチレン被覆紙支持体上に上記塗布液を膜厚が30μmとなるよう塗布し、更に、この乳剤層上にゼラチン、延展剤および硬膜剤を含有する塗布液を塗布し保護層を形成した。この試料を試料1とした。

試料1の乳剤層中に一般式【I】の化合物および微粒子ハロゲン化銀を表1に示すように変化させた以外は試料1と同様にして試料2～9を作製した。尚、化合物【I】はカプラー1モルに対して0.5モル、微粒子ハロゲン化銀は塩化銀(0.1μm)を0.5mg/dm²添加した。

M-1



得られた各試料に感光計（コニカ株式会社製KS-7型）を用いて緑色光でウェッジ露光を行った後、以下の処理を行った。

止剤等の添加剤を必要に応じて用いることができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、当業界公知の発色現像処理を行うことにより画像を形成することができる。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

実施例1

下記に示すマゼンタカプラー(M-1)50gを高沸点有機溶媒トリオクチルホスフェート80mlおよび酢酸エチル200mlの混合溶媒に溶解し、この溶液を分散助剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩を含む5%ゼラチン水溶液に添加し、ホモジナイザーで分散した。得られた分散液を1,500mlに仕上げた後35℃で保溫した。この分散液を塗布用3%ゼラチン水溶液1,000mlに加えたものに、更に緑感性塩臭化銀乳剤400g(臭化銀80モル%含有、銀量30g)を添加し、塗布液を調製した。この溶液を35℃で保溫した。

処理工程	処理温度	処理時間
発色現象	32.8℃	3分30秒
漂白定着	32.8℃	1分30秒
水洗	32.8℃	3分30秒

(発色現像液組成)

N-エチル-N-β-メタンスルホンアミド	
エチル-3-メチル-4-アミノアニリン	
硫酸ナトリウム	4.0g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.0g
炭酸カリウム	25.0g
塩化ナトリウム	0.1g
臭化ナトリウム	0.2g
無水亜硫酸ナトリウム	2.0g
ベンジルアルコール	10.0ml
ポリエレンングリコール	
(平均重合度400)	3.0ml

水を加えて1Lとし水酸化ナトリウムを用いてpH10.0に調整する。

(漂白定着液組成)

エチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム塩 60.0g

チオ硫酸ナトリウム	100.0g
重亜硫酸ナトリウム	20.0g
メタ重亜硫酸ナトリウム	5.0g

水を加えて1Lとし硫酸を用いてpH7.0に調整する。

得られたマゼンタ発色試料の耐光性および塗布試料の経時保存性を以下の方法で評価した。

〔耐光性〕

発色試料をアンダーガラス屋外曝露台を用い、紫外線吸収フィルターを通して太陽光を40日間照射した時の初濃度 ($D_0 = 1.0$) の退色率を測定した。

$$\text{退色率} = \frac{D_0 - D}{D_0} \times 100 (\%)$$

(但し、 D = 退色後の濃度)

〔経時保存性〕

塗布試料を50°C、80%RHの条件下に7日間保存した後、露光、現像処理し、即日試料からの階調(濃度0.8~1.8のガンマ値)の劣化($\Delta\gamma$ で示す)を測定した。

剤(ST-1)を4mg/dm²、高沸点有機溶媒(DBP)を3mg/dm²およびゼラチンを16mg/dm²の塗布付量となる様に塗設。

第2層：中間層

ハイドロキノン防導体(HO-1)を0.45mg/dm²、高沸点有機溶媒(TINP)を0.45mg/dm²およびゼラチンを4mg/dm²の塗布付量となる様に塗設。

第3層：緑感光性乳剤層

マゼンタカブラー(M-1)を4mg/dm²、色回像安定化剤(ST-1)を3mg/dm²、(ST-2)を0.4mg/dm²、ハイドロキノン防導体(HO-2)を0.4mg/dm²、緑感性塩臭化銀乳剤(塩化銀20モル%、臭化銀80モル%含有)を銀に換算して2mg/dm²、高沸点有機溶媒(TOP)を4mg/dm²、およびゼラチンを16mg/dm²の塗布付量となる様に塗設。

第4層：中間層

紫外線吸収剤(UV-1)を3mg/dm²、(UV-2)を3mg/dm²、TINPを4mg/dm²、HO-1を0.45mg/dm²およびゼラチンを14mg/dm²の塗布付量となる様に塗設。

結果を表1に示す。

試料No.	化合物(I)	微粒子AgX 有無		耐光性 (退色率)	経時保存性 ($\Delta\gamma$)
		無	有		
1(比較)	なし	無		45%	-0.15
2(〃)	比較I*	〃		43	-0.16
3(〃)	〃	有		44	-0.14
4(〃)	例示8	無		33	-0.23
5(本発明)	〃8	有		31	-0.09
6(〃)	〃9	〃		28	-0.09
7(〃)	〃14	〃		27	-0.09
8(〃)	〃33	〃		32	-0.11
9(〃)	〃34	〃		32	-0.11

* 比較化合物 I $S(CH_2CH_2COOC_{16}H_{33})_2$

表1から明らかなる様に、本発明の試料は耐光性が良く、かつ経時保存性にも優れている。

実施例2

コロナ放電処理したポリエチレン被覆紙支持体上に、下記の各層を支持体側から順次塗設し、カラー感光材料を作成した。

第1層：青感光性乳剤層

イエロー・カ・ブラー(Y-1)を8mg/dm²、青感性塩臭化銀乳剤(塩化銀20モル%、臭化銀80モル%含有)を銀に換算して3mg/dm²、色回像安定化

第5層：赤感光性乳剤層

シアンカブラー(C-1)を2mg/dm²、(C-2)を2mg/dm²、高沸点有機溶媒(TCP)を4mg/dm²、赤感光性塩臭化銀乳剤(塩化銀20モル%、臭化銀80モル%含有)を銀に換算して3mg/dm²およびゼラチン14mg/dm²の塗布付量となる様に塗設。

第6層：中間層

紫外線吸収剤(UV-3)を4mg/dm²、HO-1を0.2mg/dm²、TINPを2mg/dm²およびゼラチンを6mg/dm²の塗布付量となる様に塗設。

第7層：保護層

ゼラチンを9mg/dm²およびPVPを0.5mg/dm²の塗布付量となる様に塗設。

(試料作成に用いた化合物)

DBP：ジブチルフタレート

TOP：トリオクチルホスフェート

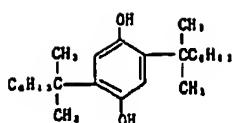
TINP：トリイソノニルホスフェート

TCP：トリクロジルホスフェート

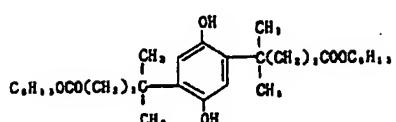
PVP：ポリビニルアルコールのアクリル変性

共重合体

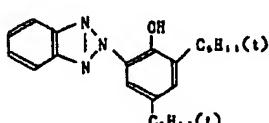
HO - 1



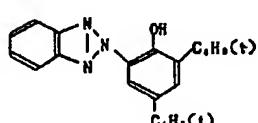
HQ - 2



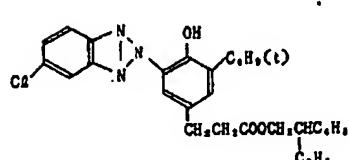
UV - 1



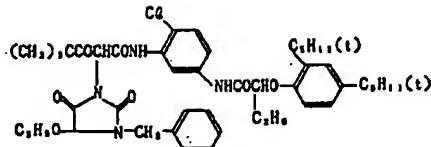
UV - 2



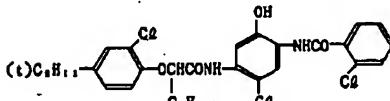
UV - 3



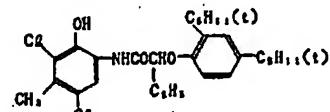
Y - 1



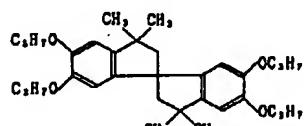
C - 1



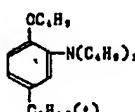
C - 2



ST - 1



ST - 2



得られた感光材料を試料 10 とした。

また、第 3 層に化合物 (I) および微粒子ハロゲン化銀を表 2 に示す組合せで添加した以外は試料 10 と同様にして試料 11~21 を作製した。

これらの試料を実施例 1 と同様に露光、処理しマゼンタ画像耐光性および経時保存性を評価した。その結果を表 2 に示す。

尚、化合物 (I) および微粒子ハロゲン化銀（実施例 1 と同じもの）の添加量は実施例 1 と同じにした。

表 1 から明らかな様に、本発明の構成によれば耐光性に優れるばかりでなく、経時保存性が良好なカラー感光材料が得られた。

また、試料 14~21 の第 3 層から微粒子ハロゲン化銀を除き、同量を第 2 層に添加した以外は同様の試料 22~29 を作製し、同様の処理を行ったところ本発明の効果が認められた。

更に、感光性ハロゲン化銀乳剤として塩化銀を 99.8 モル % 含む塩臭化銀乳剤を用いた場合においても本発明の効果が認められた。

出願人 コニカ株式会社

表 2

試料 No.	化合物 (I)	微粒子 AgX 有無	耐光性 (退色率)	経時保存性 (△T)
10(比較)	なし	無	20%	-0.13
11(")	比較 1*	〃	19	-0.14
12(")	〃	有	19	-0.13
13(")	例示 8	無	14	-0.17
14(本発明)	〃 8	有	11	-0.09
15(")	〃 15	〃	12	-0.09
16(")	〃 18	〃	11	-0.09
17(")	〃 25	〃	13	-0.10
18(")	〃 32	〃	13	-0.10
19(")	〃 33	〃	13	-0.11
20(")	〃 34	〃	12	-0.10
21(")	〃 35	〃	13	-0.11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.